

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-229900

(43)Date of publication of application : 07.09.1993

(51)Int.Cl.

C30B 29/32
C01G 23/00
C30B 29/64

(21)Application number : 04-070206

(71)Applicant : NATL INST FOR RES IN INORG
MATER

(22)Date of filing : 20.02.1992

(72)Inventor : FUJIKI YOSHINORI
SASAKI TAKAYOSHI

(54) PRODUCTION OF RHOMBIC LAYERED TITANIC ACID PLATE CRYSTAL REPRESENTED BY $HxMyTi_2-yO_4 \cdot nH_2O$

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce new rhombic layered titanic acid plate crystal represented by $HxMyTi_2-yO_4 \cdot nH_2O$.

CONSTITUTION: The objective rhombic layered titanic acid plate crystal represented by a general formula $HxMyTi_2-yO_4 \cdot nH_2O$ (Provided that M shows Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} or Mn^{3+} , (x) and (y) are respectively within a range of 0.5 to 1.0 and of 0.25 to 1.0, (n) is ≤ 2) is obtained by treating a rhombic layered plate crystal expressed by a general formula $AxMyTi_2-yO_4$ (Provided that A shows K, Rb or Cs, M is Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} or Mn^{3+} , (x) and (y) are respectively within a range of 0.5 to 1.0 and of 0.25 to 1.0) with an acid aqueous solution so as to exchange A ion coordinated between the layers with H^+ ion or H_3O^+ ion. As the aqueous acid solution for extracting A ion by acid treatment, any aqueous acid solution may be used and an aqueous hydrochloric acid solution is most suitable. The plate crystal is useful as a cation exchanger, a filter, a proton conductor and a catalyst.

行国】

国特許庁 (JP)

報種別】 (19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-229900

(43)公開日 平成5年(1993)9月7日

特許公報 (A)

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C30B 29/32	A	7821-4G		
C01G 23/00	B	7305-4G		
出願番号】 C30B 29/64		7821-4G		

平5-229900

審査請求 未請求 請求項の数1(全2頁)

(21)出願番号 特願平4-70206
 公開日】 (22)出願日 平成4年(1992)2月20日

平成5年(1993)9月7日

(71)出願人 591030983
 科学技術庁無機材質研究所長
 茨城県つくば市並木1丁目1番地
 (72)発明者 藤木 良規
 茨城県つくば市下広岡410-22
 (72)発明者 佐々木高彦
 茨城県つくば市竹園3丁目201-304

発明の名称】

 $\text{H}_x\text{MyTi}_{2-y}\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で示される斜方晶系の層状チタン酸板状結晶の製造法

(54)【発明の名称】 $\text{H}_x\text{MyTi}_{2-y}\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で示される斜方晶系の層状チタン酸板状結晶の製造法
 国際特許分類第5版】

(57)【要約】

【目的】 $\text{H}_x\text{MyTi}_{2-y}\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で示される斜方晶
 C30B 29/32系の新規な層状チタン酸板状結晶を製造する。

【構成】 一般式 $\text{AxMyTi}_{2-y}\text{O}_4$ (但し、AはK、Rb
 C01G 23/00又はCs、MはMg²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺、Cu²⁺、Fe³⁺、Al³⁺、Ga³⁺又はMn³⁺を表わし、xは0.5~1.0、y
 C30B 29/64は0.25~1.0の範囲である)で示す斜方晶系の層状
 板状結晶について、層間に配位するAイオンを酸水溶液

【審査請求】 式で処理してH⁺又はH₃O⁺イオンと交換させることによ
 り、一般式 $\text{H}_x\text{MyTi}_{2-y}\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (但し、MはMg²⁺
 請求項の数】、Ni²⁺、Zn²⁺、Cu²⁺、Fe³⁺、Al³⁺、Ga³⁺又はMn³⁺
 を表わし、xは0.5~1.0、yは0.25~1.0の

【全頁数】 2 範囲で、nは2以下である)で示す斜方晶系の層状チ
 タン酸板状結晶が得られる。酸処理によりAイオンを抽出
 する酸水溶液としては、如何なる酸水溶液でもよいが、
 塩酸水溶液が最も効果的である。この板状結晶は陽イオ
 ン交換体、フィルター、プロトン導電体、触媒として有

出願番号】 用なものである。

願平4-70206

(2)

特開平5-229900

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 $A_xMyTi_2-yO_4$ （但し、AはK、Rb又はCs、Mは Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 又は Mn^{3+} を表わし、xは0.5～1.0、yは0.25～1.0の範囲である）で示す斜方晶系の層状板状結晶について、層間に配位するAイオンを酸水溶液で処理してH⁺又は H_3O^+ イオンと交換させることにより、一般式 $H_xMyTi_2-yO_4 \cdot nH_2O$ （但し、Mは Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 又は Mn^{3+} を表わし、xは0.5～1.0、yは0.25～1.0の範囲で、nは2以下である）で示す斜方晶系の層状チタン酸板状結晶の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、一般式 $A_xMyTi_2-yO_4$ （但し、AはK、Rb又はCs、Mは Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 又は Mn^{3+} を表わし、xは0.5～1.0、yは0.25～1.0の範囲である。以下、同じ）で示される斜方晶系の層状構造を有する板状結晶から、斜方晶系の層状構造を保持したまま、一般式 $H_xMyTi_2-yO_4 \cdot nH_2O$ （但し、Mは Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 又は Mn^{3+} を表わし、xは0.5～1.0、yは0.25～1.0の範囲で、nは2以下である。以下、同じ）で示されるチタン酸の板状結晶の製造法に関する。該板状結晶は陽イオン交換体、フィルター、プロトン導電体、触媒として有用なものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】通常、チタン酸と云えば、 $TiO_2 \cdot nH_2O$ で示し、非晶質ゲル状の物質である。これは特異な無機イオン吸着材として知られ、海水中のウランの回収材などに広く利用されている。しかし、結晶体でないため、金属イオンの選択性の制御などは困難である。

【0003】本発明の目的は、一般式 $H_xMyTi_2-yO_4 \cdot nH_2O$ で示される斜方晶系層状構造を有する板状結晶のチタン酸の製造法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明で得られる板状結晶チタン酸は一般式 $H_xMyTi_2-yO_4 \cdot nH_2O$ で示す組成を有し、層状構造である。 TiO_6 八面体が稜共有面共有で連鎖して層状構造を形成している。そのTi席の一部をM金属イオンで置換してあるため、陽電荷の調整のために層間にHイオン又は H_3O^+ イオンが安定に配位できるのである。

【0005】初生的には、この種のチタン酸は合成できないが、初生相として一般式 $A_xMyTi_2-yO_4$ で示される斜方晶系層状構造の板状結晶を合成し、これを2次に酸処理してAイオンをH⁺イオン又は H_3O^+ イオンと

交換することにより、 $H_xMyTi_2-yO_4 \cdot nH_2O$ で示される斜方晶系の層状構造を有する板状結晶のチタン酸が製造されることを究明した。このプロセスでしか製造することができない物質である。

【0006】酸処理によりAイオンを抽出する酸水溶液としては、如何なる酸水溶液でもよいが、塩酸水溶液が最も効果的である。酸の濃度と処理時間が重要な条件となるが、これは、合成した結晶の結晶度にも大きく影響し、結晶性が高いほど同じ濃度では長時間を要すること、また、酸水溶液の温度によっても処理時間が大きく影響されることに留意し、適宜決めることができる。

【0007】また、初生物質としての一般式 $A_xMyTi_2-yO_4$ で示される斜方晶系層状構造の板状結晶を合成する方法としては、フラックス法などの適当な方法で合成すればよい。

【0008】次に本発明の実施例を示す。

【0009】

【実施例】まず、初生物質として $K_xMgyTi_2-yO_4$ （x=0.8、y=0.4）で示される板状結晶を合成した。この合成はフラックス法で行った。 $(K_2O)_{0.5}(MgO)_{0.5}(TiO_2)_{1.5}$ のモル比割合の結晶原料粉末に、 $(K_2O)_{1.0}(MoO_3)_{1.0}$ のモル比割合のフラックス原料粉末を30対70のモル百分率の割合で混合した。

【0010】この混合物を白金ルツボに充填し、電気炉で1150℃で熔融し、その後950℃まで4℃/hの速度で徐冷して結晶を育成した。徐冷後、ルツボを取り出し、大気中で放冷した。生成した結晶は、沸騰水中にルツボ毎浸漬し、フラックスを溶解して取り出した。2～3mm×3～5mmの菱形を呈する板状結晶が得られた。この板状結晶はX線粉末回折法により同定したところ、目的物の良結晶体であった。

【0011】この板状結晶を0.5mm程度に砕き、2g当たり0.1NのHCl水溶液、1リットル中に浸漬し、攪拌しながら5時間Kイオンの抽出処理を行い、H⁺イオンと交換させた。反応後は水洗し、乾燥を防ぐ容器に入れ、イオン交換剤とした。

【0012】同定のため、この試料を乾燥し、500℃で熱処理するとアナターゼとなり、1000℃で焼成すると全部ルチルになることから、Kイオンの全部がH⁺イオンで置換され、 $H_{0.8}Mg_{0.4}Ti_{1.6}O_4 \cdot nH_2O$ 組成のチタン酸であることがわかった。

【0013】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、一般式 $A_xMyTi_2-yO_4$ で示される斜方晶系の層状構造を有する板状結晶から、斜方晶系の層状構造を保持したまま、一般式 $H_xMyTi_2-yO_4 \cdot nH_2O$ で示されるチタン酸の板状結晶を製造できる。この板状結晶は陽イオン交換体、フィルター、プロトン導電体、触媒として有用である。